

## The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | More choices...

Tools: Add to Work File: Create new Work File

View: INPADOC | Jump to: Top Go to: Derwent

Email

Title: **JP11251197A2: METHOD FOR MANUFACTURING CARBON ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR**

Derwent Title: Carbon electrode manufacture for electrical double layer capacitor - involves forming carbide powder in slurry form [Derwent Record]

Country: JP Japan  
Kind: A

Inventor: **TANIGUCHI MASAHICO;  
TAKEDA TOSHIKAZU;  
SHIBUYA HIDEKI;  
IMAI HIROYUKI;  
OKUMURA EIJI;**

Assignee: **ISUZU ADVANCED ENGINEERING CENTER LTD**  
News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / Filed: **1999-09-17 / 1998-03-05**

Application Number: **JP1998000053415**

IPC Code: **H01G 9/058;**


Priority Number: **1998-03-05 JP1998199853415**

Abstract: **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a carbon electrode for the electric double layer capacitor without deterioration in the electrode characteristic by uniformizing dispersion of carbon in a molded body and preventing carbon residue after sintering.  
**SOLUTION:** A carbide powder is made by slurry method in the method of manufacturing the carbon electrode for the electric double layer capacitor with the use of polyvinylidene chloride resin carbide powder. Resol-based phenol resin is used for the binder. Ion electrolyte is added to the slurry in the forming process. Ion concentration of the ion electrolyte in the slurry is set to be 200 ppm or more.

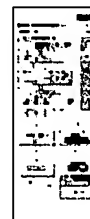
**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

Family: None

Forward References: **Go to Result Set: Forward references (1)**

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6709560	2004-03-23	Andelman; Marc D.	Biosource, Inc.	Charge barrier flow-thr capacitor

Other Abstract Info: DERABS C1999-576877 DERABS C1999-576877



BEST AVAILABLE COPY



Nominate this for the Gall



© 1997-2004 Thomson

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [+](#)

BEST AVAILABLE COPY



(19)

(11) Publication number: **11251197 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **10053415**(51) Intl. Cl.: **H01G 9/058**(22) Application date: **05.03.98**

(30) Priority:	(71) Applicant: <b>ISUZU ADVANCED ENGINEERING CENTER LTD</b>
(43) Date of application publication: <b>17.09.99</b>	(72) Inventor: <b>TANIGUCHI MASAHIKO TAKEDA TOSHIKAZU SHIBUYA HIDEKI IMAI HIROYUKI OKUMURA EIJI</b>
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

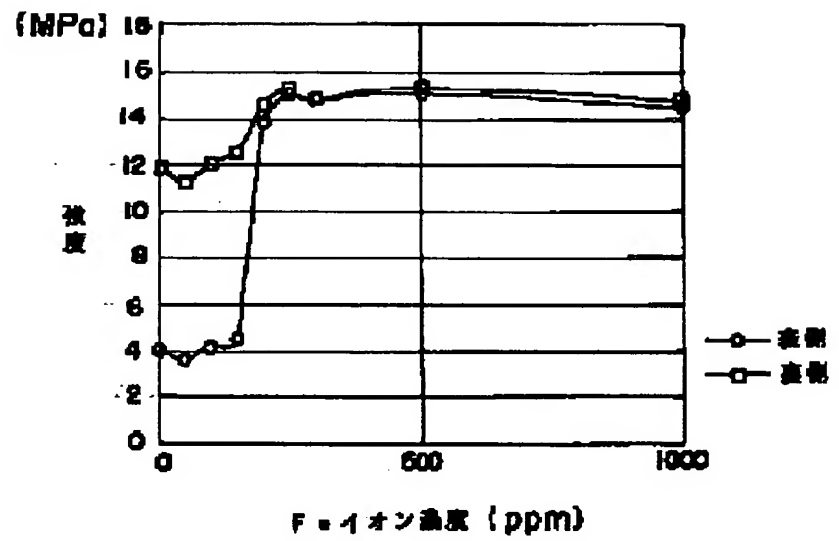
**(54) METHOD FOR  
MANUFACTURING  
CARBON ELECTRODE FOR  
ELECTRIC DOUBLE LAYER  
CAPACITOR**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a carbon electrode for the electric double layer capacitor without deterioration in the electrode characteristic by uniformizing dispersion of carbon in a molded body and preventing carbon residue after sintering.

**SOLUTION:** A carbide powder is made by slurry method in the method of manufacturing the carbon electrode for the electric double layer capacitor with the use of polyvinylidene chloride resin carbide powder. Resol-based phenol resin is used for the binder. Ion electrolyte is added to the slurry in the forming process. Ion concentration of the ion electrolyte in the slurry is set to be 200 ppm or more.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-251197

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-53415

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月5日

(71) 出願人 597133558

株式会社いすゞ中央研究所  
神奈川県藤沢市土棚8番地

(72) 発明者 谷口 雅彦

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い  
すゞ中央研究所内

(72) 発明者 竹田 敏和

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い  
すゞ中央研究所内

(72) 発明者 渋谷 秀樹

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い  
すゞ中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 沼形 義彰 (外3名)

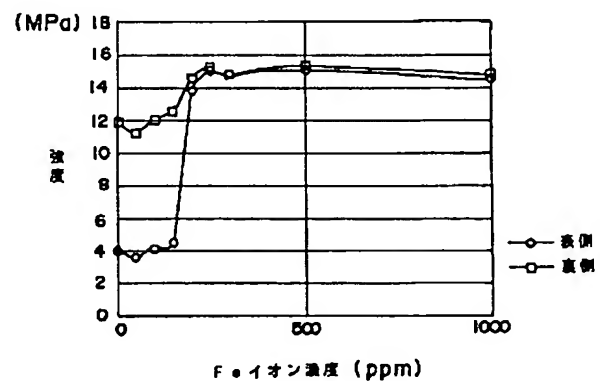
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形体中のカーボンの分散を均一にし、そして、焼結後に残留しないようにすることにより、電極特性の劣化の無い電気二重層用コンデンサ用炭素電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリ塩化ビニリデン樹脂炭化物粉末を用いる電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、炭化物粉末は、スラリー法で作製する。バインダは、レゾール系フェノールレジンをとする。成形段階でスラリーにイオン電解質を添加する。スラリー中のイオン電解質のイオン濃度は、200ppm以上とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ塩化ビニリデン樹脂炭化物粉末を用いる電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、

上記炭化物粉末は、スラリー法で作製することを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、

バインダは、レゾール系フェノールレジンであることを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、

成形段階でスラリーにイオン電解質を添加することを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、

スラリー中のイオン電解質のイオン濃度は、200ppm以上であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法であり、特に、スラリー法で作製する電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、活性炭の粉末に電解液を染み込ませ、活性炭と電解液の界面にできる電気二重層の静電容量を利用したコンデンサである。耐電圧、最高使用温度は、電解液の電解分圧・温度に依存しており、定格電圧は数Vと低いが、ファラッドオーダーの静電容量が容易に得られることから、電池の代わりに半導体メモリー(D-RAM)のバックアップ用等の低電流密度の用途に多く用いられるようになっており、最近では、もっと電流密度の高い用途、例えば車載鉛蓄電池の代わりにも使用することが研究されている。

【0003】従来、電気二重層コンデンサ用炭素電極として、活性炭にバインダ、例えばフェノール樹脂や熱可塑性樹脂、を混入させ焼結したものや焼結後に腠活処理(酸化による不純物除去処理)したものを用いていた。しかし、これらの炭素電極を使用すると、次のような問題点が生じていた。

- a) 活性炭はマクロポアが多く細孔体積比率が高いため、密度が低い。
- b) 比表面積は大きいが細孔径の分布が広いので、電気二重層コンデンサ用炭素電極として働く実効的な細孔は少ない。
- c) 焼結を促進する目的で比較的高温で焼結するため、電気二重層コンデンサ用炭素電極として働く実効的な細

孔は少ない。

d) 低温(850℃以下)で焼結すると、グラファイト化が進まないため、粒子間焼結強度が無く、そして抵抗値が高い。

e) フェノール樹脂は残炭率が60%前後であるため、焼結後電気二重層コンデンサとして有効に働かない炭化物が残る。また、200℃以下で軟化する熱可塑性樹脂は成形時に炭化物粒子間空隙を保持することができない。

【0004】また、従来の活性炭を用いた電気二重層コンデンサは、その気孔径の形状が電解液とマッチングしていないために30F/cc程度の容量しか得られなかった。また、内部抵抗の低減にはモノリシックな焼結体があり、活性炭電極は成形が困難であり、圧粉法による成形では小型のものしか得られなかった。

【0005】これらの問題を解決するため、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)樹脂炭化物を使用することが提案されている(特開平7-249551号公報参照)。PVDC樹脂(あるいは塩化ビニリデン樹脂系共重合体)炭化物を使用すると、他の活性炭と比較して長所を有しており、その理由として次のことによると言われている。PVDC樹脂は、2つの脱塩酸反応温度を有している。第一点は180℃から250℃で自己分子鎖内での脱塩酸反応であり、第二点は450℃から550℃での分子鎖間の脱塩酸反応で、その際分子間結合が生じている。第一点での脱塩酸反応により形成される細孔は、36Å以下のマイクロポアと呼ばれるものであり、これが電気二重層コンデンサ用炭素電極として使用されると電解液との界面として有効に働く。このため、炭素電極としての腠活処理は不要である。また、第二点での脱塩酸反応により有効マイクロポアを保持しつつ比較的低温でも焼結を進行させることができる。このため、電気二重層コンデンサ用炭素電極には不要である大きな径のメソポアやマクロポアの発生を押さええることができる。

【0006】このためPVDC樹脂炭化物は、比表面積は活性炭に比べて少ないが、焼結密度が高いため、体積当たりの容量は大きくなる。しかし、PVDC樹脂炭化物は次のような問題点を有している。

- a) バインダレスであるため、成形が困難。
- b) 低温(850℃以下)での焼結ではグラファイト化が進まないため、オーミックな抵抗が高い。そのため高電流密度においてはIRドロップが大きく、容量が取り出せない。
- c) PVDC樹脂炭化物は高密度に焼結できるが、粒子間の空隙やマクロポアが少ないため拡散抵抗が高い。

【0007】これらを解決する手法として、スラリー法による成形方法が提案されているが、炭素粉末は分散性が悪く、均一な成形体を得ることは、困難であった。このため、分散均一化のための分散剤を添加する手段も考えられるが、これらは有機物であり、上記従来活性炭を

利用した場合における問題点e)と同様な、分散剤残留炭素が電気二重層コンデンサに適さないために、ある程度の電気二重層コンデンサとしての容量を犠牲にする必要性があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点を解決するものであり、成形体中のカーボンの分散を均一にし、そして、焼結後に残留しないようにすることにより、電極特性の劣化の無い電気二重層用コンデンサ用炭素電極の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリ塩化ビニリデン樹脂炭化物粉末を用いる電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法において、上記炭化物粉末は、スラリー法で作製する電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法である。

【0010】また、本発明は、バインダは、レゾール系フェノールレジンである電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法である

【0011】そして、本発明は、成形段階でスラリーにイオン電解質を添加する電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法である。

【0012】更に、本発明は、スラリー中のイオン電解質のイオン濃度は、200ppm以上である電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の発明の実施の形態を説明する。本発明の電気二重層コンデンサ用炭素電極の製造方法の一実施例を説明する。ポリ塩化ビニリデン(PVDC)樹脂を管状炉において300℃で蒸し焼きにし、第一脱塩素反応を完了させた樹脂炭化物を得た。これを窒素雰囲気中で振動ミリング装置を用いて粉碎した。この時の平均粒径は8μmであった。得られた粉末40gを、水：エタノール=3：1(体積比)の溶媒に分散させ、レゾール系フェノール樹脂である昭和電工(株)製ショウノールBR1-120Zを7wt%添加してスラリーを作製した。本実施例においては、このスラリーにFeCl<sub>3</sub>をFeイオン濃度として0~1000ppmになるように調整して添加した。FeCl<sub>3</sub>を添加することにより、カーボンの分散性が向上し、またフェノール樹脂のコロイドであるショウノールが塩析を起こして沈殿を生じ、カーボンの沈降を防ぎ、均一な成形体を得られる。続いて、これらのスラリーを型に流し込み、オーブンで60℃で一晩乾燥させることによって成形体を作製した。さらに、これをマッフル炉で870℃で焼結することによって焼結体を得た。

【0014】次に、比較例を説明する。実施例におけるFeCl<sub>3</sub>の代わりに、分散剤として分子量200のポリエチレングリコール(PEG)を20wt%添加し、

それ以外は実施例と同様にして焼結体を作製した。

【0015】実施例及び比較例で得られた焼結体について、強度試験を施し、また、電気二重層コンデンサに組立て、容量を測定した。ここで、強度試験は、3点曲げ法によって、成形時の表側及び裏側から荷重をかけることによって実施した。また、電気二重層容量は、放電時電圧降下の60%から50%までの時間を測定することによって求めた。測定結果を図1及び図2に示す。図1は、実施例におけるスラリーに添加したFeイオン濃度と強度の関係の説明図である。図2は、実施例及び比較例の各電流密度における電気二重層コンデンサ容量の説明図である。

【0016】実施例で作製した焼結体の強度は、図1に示すとおり、Feイオンが200ppm以上で、裏側及び表側の強度の差が無くなっているのがわかる。この結果、スラリー中のFeイオンは、200ppm以上において樹脂炭の粉末が均一に分散することがわかった。なお、比較例で作製した焼結体の強度は、表側が14.2Mpa、裏側が14.9Mpaであった。したがって、実施例で作製した焼結体は、比較例で作製したものと比べて、強度の上では遜色無いレベルであることがわかった。

【0017】電気二重層容量について、実施例におけるFeイオン500ppm添加時と比較例との測定データを図2に示しており、どの電流密度においても、実施例で作製した電極は、比較例で作製したものより、大容量であることを示している。

【0018】なお、実施例におけるFeイオン500ppm添加時と比較例との焼結後のFeイオン濃度を、各々の焼結体を水抽出し、抽出液をICP発光分光分析法によって定量した。この結果、実施例は27ppmで、一方、比較例は30ppmとほぼ同じ値を示していた。これより、Feイオンは、焼結時にほとんど失われていることがわかる。

【0019】また、実施例においてはFeCl<sub>3</sub>を用いたが、本発明において利用している反応はコロイドの塩析(イオンによる沈降)であるため、溶媒中においてイオン化するものであれば、どのような物質であれ、同様な効果が得られることは明白である。

【0020】

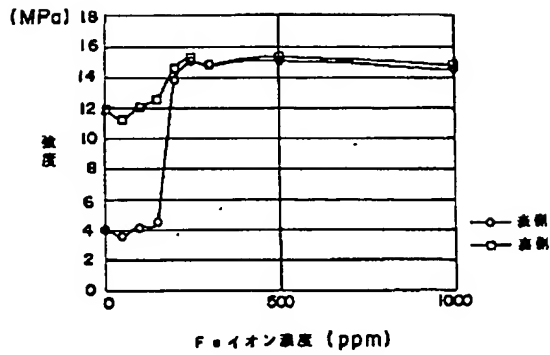
【発明の効果】本発明によれば、成形体中のカーボンの分散を均一にし、そして、焼結後に残留しないようにすることにより、電極特性の劣化の無い電気二重層用コンデンサ用炭素電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

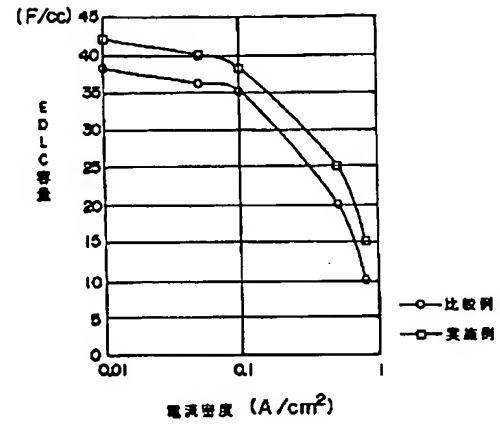
【図1】実施例におけるスラリーに添加したFeイオン濃度と強度の関係の説明図。

【図2】実施例及び比較例の各電流密度における電気二重層コンデンサ容量の説明図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 博之  
神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い  
すゞ中央研究所内

(72)発明者 奥村 英二  
神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い  
すゞ中央研究所内